

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Ясенкова, Л. А. Киселева, А. П. Алимов, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., Б13, 366, 1971.
2. Л. С. Ясенкова, Л. А. Киселева, Н. М. Хомугова, Л. А. Невзорова, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., А15, 59, 1973.
3. Л. А. Киселева, В. М. Мельшов, Н. А. Задорожный, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., А18, 1243, 1976.
4. Фракционирование полимеров, под ред. М. Кантона, «Мир», 1971, стр. 56.
5. K. Ivin, Polymer, 3, 129, 1962.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
7. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953.
8. W. Archibald, J. Phys. Colloid. Chem., 51, 1204, 1947.
9. W. H. Stockmayer, M. J. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 137, 1963.
10. J. M. Cowie, S. Bywater, Polymer, 6, 197, 1965.
11. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortsch. Hochpol. Forsch., 3, 196, 1963.
12. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
13. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1963.
14. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1675, 1969.
15. J. G. Kirkwood, J. Reseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
16. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1673, 1961.
17. H. Inagaki, H. Suzuki, M. Kurata, J. Polymer Sci., C 15, 409, 1966.
18. A. Pondos, H. Benoit, Makromolek. Chem., 129, 35, 1969.
19. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., А14, 1737, 1972.

УДК 541.64:547.39

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *н*-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА В АДИАБАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Макарова С. Е., Гукасова Е. А., Егоров Е. В.,
Давтян С. П.

В литературе мало сведений о кинетике полимеризации *н*-бутилметакрилата (БМА). В работах [1, 2] отмечалось, что процессы полимеризации БМА и метилметакрилата характеризуются общими особенностями; в работах [1, 3, 4] приведены значения констант скоростей полимеризации БМА инициируемой перекисью бензоила и ДАК.

В настоящей работе приведены результаты исследования кинетики полимеризации *н*-БМА методом адиабатической калориметрии.

Полимеризацию проводили на адиабатическом калориметре конструкции ОИХФ АН СССР. Методика заполнения ампул и работы на калориметре описана в работе [5]. *н*-БМА перед полимеризацией отмывали от ингибитора 10%-ным раствором NaOH до исчезновения желтой окраски, затем несколько раз промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Сушили свежепрокаленным CaCl₂ и перегоняли в атмосфере азота. Инициатор ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из этилового спирта. Гексадекан, бензол, метанол, метилэтилкетон марки ч. использовали после перегонки. Молекулярные массы ПБМА определяли вискозиметрически при 23° по формуле $[\eta] = 0,156 \cdot 10^{-4} M^{0,81}$ [6], в качестве растворителя использовали метилэтилкетон. \bar{M}_z и \bar{M}_w определяли на ультрацентрифуге Y-120 (фирмы МОМ, Венгрия) методом приближенного равновесия [7]*.

Кинетические кривые полимеризации БМА в растворе гексадекана (рис. 1) имеют S-образный характер, что связано с адиабатическими условиями проведения полимеризации. Истинный режим адиабатической

* Авторы благодарят Л. М. Богданову за помощь в определении молекулярных масс.

полимеризации следует из сравнения выхода полимера по ходу реакции с текущей T и конечной T_∞ температурой реакции. Сопоставление текущей температуры реакции с выходом полимера показывает, что наблюдается прямолинейная зависимость, свидетельствующая об адиабатическом характере протекания реакции полимеризации [5, 8]. Как видно из рис. 1, независимо от начальной температуры реакция полимеризации заканчивается практически при одной и той же температуре, что объясняется не израсходованием мономера, как при изотермической полимеризации, а полным распадом инициатора при этих температурах. Выход полимера в этих опытах пропорционален разности $(T_\infty - T_0)$, что также свидетельствует об адиабатическом режиме полимеризации. В работе [5] для процессов радикальной полимеризации винильных мономеров, протекающей в растворе, были получены следующие выражения для начальной $(dT/dt)_{t=t_0}$, максимальной $(dT/dt)_{t=t_{\max}}$ и текущей dT/dt скоростей адиабатического подъема температуры, пропорциональных соответствующим скоростям полимеризации $\frac{d[M]}{dt} = \frac{c\rho}{Q} \frac{dT}{dt}$, где c , ρ — теплоемкость и плотность реакционной смеси, а Q тепловой эффект реакции полимеризации

$$\lg \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t=t_0}}{[I]_0^{1/2} (T_\infty - T_0)} = \lg K_0 = \frac{E_{\text{eff}}}{2,3RT_0} \quad (1)$$

$$X \equiv \lg \left[\frac{1}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t=t_{\max}}} - \frac{1}{RT_{\max}^2} \right] (T_\infty - T_{\max}) = \\ = \lg \frac{1}{K_{\max}} + \frac{E_u}{2,3RT_{\max}} \quad (2)$$

$$y \equiv \lg \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)}{[I]_0^{1/2} (T_\infty - T)} + \frac{1}{4,6} K_{\max} t \exp\left(\frac{E_u}{RT}\right) = \\ = \lg K_0 - \frac{E_{\text{eff}}}{2,3RT}, \quad (3)$$

где $[I]_0$ — начальная концентрация инициатора, T_0 — начальная температура, T_{\max} — температура, при которой наблюдается максимальная скорость, K_{\max} , $K_{\text{ио}}$, $K_{\text{ро}}$, E_u , E_i , E_p — предэкспоненты и энергии активации реакции инициирования, гибели и роста цепей, а $K_0 = (K_{\text{ио}}/K_{\text{ро}})^{1/2} K_{\text{ро}}$, $E_{\text{eff}} = E_p + \frac{1}{2}(E_u - E_i)$. Сопоставление выражений

(1)–(3) с экспериментальными данными показывает, что кинетика адиабатической полимеризации БМА в растворе хорошо описывается этими выражениями (рис. 2).

Из зависимостей рис. 2 определены предэкспоненты и энергии активации для эффективной константы скорости роста цепи и распада инициатора, соответственно равные $K_0 = (1 \pm 0,1) \cdot 10^9 \text{ л}^{1/2}/\text{моль}^{1/2}\text{сек}$, $K_{\text{ио}} = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{15} \text{ сек}^{-1}$, $E_{\text{eff}} = (19,4 \pm 1) \text{ ккал/моль}$, $E_u = (31,5 \pm 1) \text{ ккал/моль}$. Из этих данных можно определить величину $E_p = (1/2)E_u$, которая составляет $(3,65 \pm 1) \text{ ккал/моль}$. Вычисленные значения предэкспонент и энергии активации находятся в хорошем согласии с литературными данными [1, 4].

При малых глубинах реакции вследствие увеличения скорости распада инициатора и уменьшения времени жизни растущих цепей молеку-

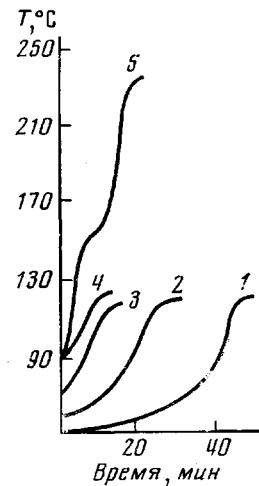


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации БМА в присутствии растворителя (1–4) и без растворителя (5), полученные при разных начальных температурах. $[M_0] = 4$ (1–4) и $6,28 \text{ моль/л}$ (5), $[I_0] = 0,027 \text{ моль/л}$

лярная масса с глубиной реакции падает, при этом минимальное значение молекулярной массы соответствует максимальной скорости полимеризации. На участке падения скорости полимеризации (рис. 3) время жизни макрорадикалов растет, в связи с чем и наблюдается некоторое увеличение средневязкостных молекулярных масс образовавшегося полимера.

Отношения \bar{M}_z/\bar{M}_w , определенные для глубин превращения, равных $\alpha=0,07$ и $0,28$, соответственно равны $\bar{M}_z/\bar{M}_w=76 \cdot 10^3:40 \cdot 10^3$ и $55 \cdot 10^3:30 \cdot 10^3$. Изменения \bar{M}_v хорошо согласуются с результатами, полученными в работе [9].

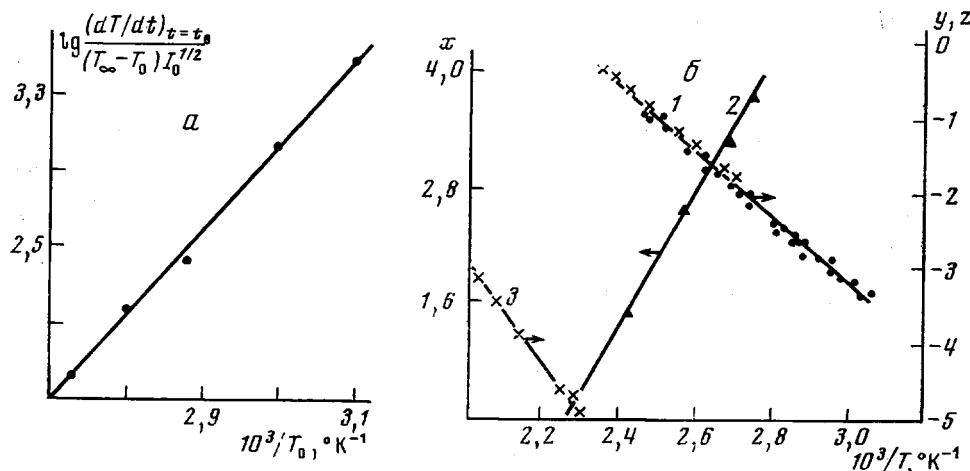


Рис. 2. Зависимости, полученные в координатах: *a* — уравнения (1); *b*: 1 — уравнения (3), 2 — (2), 1, 3 — (5)

При проведении процесса полимеризации без растворителя при более высоких температурах (рис. 1, кривая 5) на кинетических кривых появляется второй участок возрастания температуры реакционной среды. Это может быть объяснено генерированием первичных радикалов путем термического инициирования. Действительно, в опытах с добавками растворителя (рис. 1, кривые 1—4) термическая полимеризация не наблюдалась вследствие низкой остаточной концентрации мономера ($1,3; 1,7; 2,0; 2,6$ моль/л соответственно). В случае же проведения полимеризации без растворителя остаточная концентрация БМА составляет $3,55$ моль/л. Поэтому на кинетической кривой (рис. 1, кривая 5) наблюдается второй перегиб, связанный с термическим инициированием. С учетом термической полимеризации, если принять, что инициирование бимолекулярное, выражение для скорости подъема температуры можно представить следующим образом:

$$\frac{dT}{dt} = k_p \left(\frac{k_n}{k_o} \right)^{1/2} (T_\infty - T) [I]^{1/2} + k_p \left(\frac{k_n'}{k_o} \right)^{1/2} \frac{c_0}{Q} (T_\infty - T)^2 \quad (4)$$

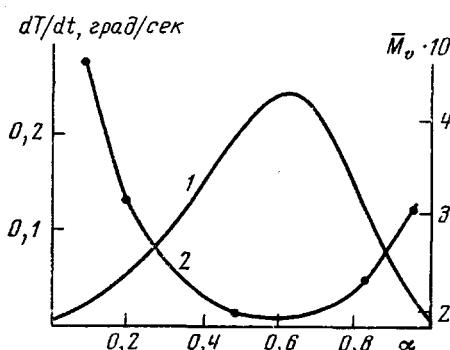


Рис. 3. Изменение скорости полимеризации (1) и молекулярной массы (2) от глубины превращения; $[M]_0=6,28$ моль/л, $[I]_0=0,027$ моль/л, $T_0=50^\circ$

Первое слагаемое выражения (4) относится к инициируемой полимеризации, а второе — к термической, где $k_n' = K_n' \exp(-E_n'/RT)$ — константа скорости, K_n' и E_n' — предэкспонент и энергия активации термического инициирования. Для сопоставления с экспериментальными данными

выражение (4) можно представить следующим образом:

$$Z \equiv \lg \frac{dT/dt}{(T_\infty - T)[I]^{1/2} \exp \left[\frac{1}{2} K_{ii} t \exp \left(-\frac{E_{ii}}{RT} \right) \right] + \left(\frac{k_{ii}'}{k_{ii}} \right)^{1/2} \frac{c_p}{Q} (T_\infty - T)^2} = \lg K_0 - \frac{E_{af}}{2,3RT} \quad (5)$$

Здесь следует учитывать, что при инициированной полимеризации $k_{ii} > k_{ii}'$, а в области термической полимеризации

$$(k_{ii}'/k_{ii})^{1/2} (T_\infty - T)^2 \gg (T_\infty - T)[I]^{1/2}$$

вследствие выгорания инициатора. Очевидно, что в случае $k_{ii}' = 0$ выражение (5) преобразуется в (3).

На рис. 2, б приведено сопоставление выражения (5) с экспериментальными данными. Из данных рис. 2, б (кривая 3) определены значения предэкспонента и энергии активации для эффективной константы термической полимеризации, соответственно равные $K_0 = (5 \pm 0,2) \cdot 10^7$ л/моль·сек, $E_{af} = 25$ ккал/моль. Из найденного значения E_{af} , учитывая, что $E_p - 1/2 E_a = 3,6 \pm 1$ ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель для константы скорости распада ДАК $K_{ii} = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{15}$ сек⁻¹, полученное значение предэкспонента и энергии активации для константы скорости термического инициирования составляет $K_{ii}' = (3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{12}$ л/моль·сек, $E_{ii}' = (42 \pm 1)$ ккал/моль.

Институт химической физики АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт химических реагентов и особо
чистых химических веществ

Поступила в редакцию
19 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Matyska, I. Kössler, V. Šrajer, Collect. Czechosl. Chem. Commun., 23, 1456, 1958.
2. A. S. Nair, M. S. Muthana, Makromolek. Chem., 47, 114, 1961.
3. G. M. Burnett, P. Evans, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., 49, 1096, 1953.
4. Н. А. Платэ, А. Г. Пономаренко, Высокомолек. соед., A16, 2635, 1974.
5. А. О. Тоноян, С. П. Даствян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A16, 611, 1974.
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
7. W. J. Archibald, J. Phys. Colloid. Chem., 51, 1204, 1947.
8. А. Б. Зельдович, В. В. Воеводский, Тепловой взрыв и распространение пламени в газах, Московский мех. ин-т, 1947.
9. А. О. Тоноян, А. И. Прихоженко, С. П. Даствян, В. Д. Мильман, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 211, 389, 1973.

УДК 541.64:547.39

МИГРАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ

Халатур П. Г., Репина Л. П., Грибанов С. А.,
Сорокина В. Н.

На поверхности волокон и пленок из ПЭТФ находятся циклические олигоэфиры, количество которых непостоянно и зависит от влияния ряда внешних факторов [1–3]. Известно, что при тепловой обработке они мигрируют на поверхность из объема ПЭТФ [4]. Изучение причин и закономерностей этого процесса, имеющего важное значение при выборе оптимальных условий переработки изделий из ПЭТФ, явилось целью данной работы.